Ueber die Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Säure- und Harnstoffderivate des *α*-Naphtylhydrazin's.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der

Philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

hohen Philosophischen Fakultät der Universität Erlangen

von

Georg Schuftan

aus Berlin.

Breslau
Druck von P. Cohn
1891.

Seinen theuren Eltern

in treuer Liebe

sowie

Herrn M. Goldstein zu Berlin

in Dankbarkeit und Freundschaft

gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535708_0204

Theoretischer Theil.

Während man die Thioamide wegen ihrer verschiedenartigen Reactionen schon seit geraumer Zeit zu den tautomeren Körpern zählt und ihnen, je nach der Umsetzung, welche man zum Ausdruck bringen will, die beiden Formeln

$$R - C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown S \end{matrix} \quad \text{oder} \quad R - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown SH \end{matrix}$$

zuschreibt, hat man für die den Thioverbindungen entsprechenden Säureamide allgemein nur die Constitution

$$R - C \begin{matrix} \diagup NH_2 \\ \diagdown\!\!\diagdown O \end{matrix}$$

in Betracht gezogen. Es sind jedoch auch für die letzterwähnten Körper Reactionen bekannt, welche sich nur bei Zugrundelegung der tautomeren Form

$$R - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown OH \end{matrix}$$

erklären lassen. So fanden z. B. Tafel und Enoch[1]) vor kurzer Zeit, dass das Benzamidsilber unter dem Einfluss von Jodäthyl nicht Aethylbenzamid

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \diagup NH \cdot C_2H_5 \\ \diagdown O \end{matrix}$$

sondern einen Imidoaether von der Formel

$$C_6H_5 - C \begin{matrix} \diagup\!\!\diagup NH \\ \diagdown O.C_2H_5 \end{matrix}$$

liefert.

[1]) Ber. chem. Ges. XXIII. 103.

Eine ganz ähnliche Constitution wie den Säureamiden wird gewöhnlich auch den ihnen nahe verwandten Säurehydraziden zugeschrieben. Aber auch hier ist in jüngster Zeit von Freund eine Reaction aufgefunden worden, die nur gedeutet werden kann, wenn man ausser der den Hydraziden zuertheilten Constitution

$$R - NH - NH - \underset{\underset{O}{\|}}{C} - R^{I}$$

die tautomere Form,

$$R - NH - N = \underset{\underset{HO}{|}}{C} - R^{I}$$

zulässt.

Da die vorliegenden experimentellen Beobachtungen sich an die Arbeiten von Freund anschliessen, möchte ich zunächst in aller Kürze einen Ueberblick über die Untersuchungen desselben und seiner Mitarbeiter geben.

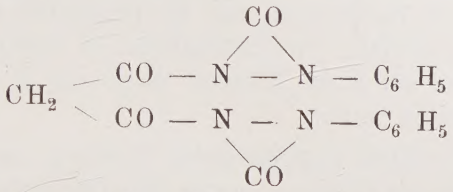
Bei der Einwirkung von Phosgen auf das Hydrazid der Malonsäure, beobachteten Freund und Goldsmith[2]) im Jahre 1888 die Entstehung eines Körpers, dessen Bildung sich durch Eintritt zweier Carbonylgruppen an Stelle von vier Atomen Wasserstoff erklärt. Dass die Methylengruppe des Malonylhydrazides

$$CH_2 \begin{cases} CO . NH . NH . C_6 H_5 \\ CO . NH . NH . C_6 H_5 \end{cases}$$

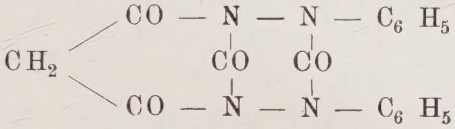
sich an der Reaction nicht betheiligt, ergab sofort die weitere Beobachtung, dass die Hydrazide, sowohl der Mono- wie der Dialkylmalonsäure, in derselben Weise wie das Malonylhydrazid sich gegen Phosgen verhielten. Da ferner eine Substitution von Wasserstoff aus den Phenylgruppen von vornherein ausgeschlossen erschien, war nur der Entscheid zu treffen, ob je eine Carbonylgruppe zwei Wasserstoff-

[2]) Ber. d. chem. Ges. XXI. 2456.

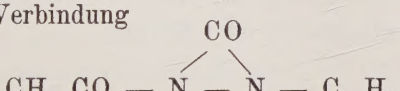
atome desselben Hydrazinrestes ersetzte, wobei sich der Körper



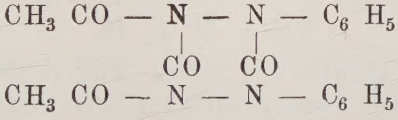
hätte bilden müssen, oder ob der Eintritt des Carbonyls für Wasserstoff aus verschiedenen Hydrazingruppen erfolgte, unter Bildung einer Substanz von der Formel,



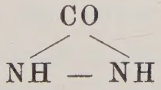
Diese Frage wurde durch das Studium der Einwirkung von Phosgen auf Hydrazide einbasischer Säuren zu entscheiden gesucht. Ging die Reaction in der erst angedeuteten Weise vor sich, so musste beispielsweise das Acetylphenylhydrazid die Verbindung



liefern, während andernfalls ein Körper von der Formel



zu erwarten war, der also ein doppelt so grosses Moleculargewicht wie der vorangehende aufweisen musste. Die Dampfdichtebestimmung, welche nach Meyer's Methode ausgeführt wurde, entschied im ersteren Sinne, und es wurden demnach die erhaltenen Verbindungen als Derivate des hypothetischen Carbizins



aufgefasst.

Von besonderem Interesse erschien es nun, auch die Einwirkung von Thiophosgen auf die Hydrazide zu erforschen, da hier die Bildung von Substanzen zu erwarten war, die schon früher auf ganz anderem Wege von E. Fischer gewonnen worden waren.

Dieser[3]) erhielt nämlich durch Erhitzen von Phenylsulfosemicarbazid mit Salzsäure, unter Abspaltung von Chlorammonium, eine secundäre Base

$$C_7\ H_6\ N_2\ S$$

deren Entstehung er in folgender Weise erklärte:

$$CS \begin{cases} NH - NH \,.\, C_6\ H_5 \\ NH_2 \end{cases} + H\ Cl =$$

$$NH_4\ Cl + C_7\ H_6\ N_2\ S.$$

Aus dieser Base liess sich leicht die Acetyl-Benzoyl- und Methyl-Verbindung herstellen, und die Dampfdichtebestimmung der letzteren bewies, dass die für das Ausgangsprodukt angenommene Moleculargrösse wirklich die richtige sei. Auf Grund dessen ertheilte er dem Körper

$$C_7\ H_6\ N_2\ S$$

die Constitution

$$\begin{array}{c} CS \\ \diagup\ \diagdown \\ NH - N \,.\, C_6\ H_5 \end{array}$$

und führte für dieselbe den Namen „Phenylsulfocarbizin“ ein. Dem Acetyl- und Benzoylderivat kommt somit die Formel:

$$CH_3\,CO - \begin{array}{c} CS \\ \diagup\ \diagdown \\ N - N \end{array} - C_6\ H_5 \quad \text{u.} \quad C_6\ H_5\,CO - \begin{array}{c} CS \\ \diagup\ \diagdown \\ N - N \end{array} - C_6\ H_5$$

zu.

Die Einwirkung des Thiophosgens auf das Acetyl- und Benzoylphenylhydrazid zeigte sich mit der des Phosgens

---

[3]) Annal. Chem. Pharm. 202. 126.

vollständig übereinstimmend, doch führte sie nicht, wie man bei Zugrundelegung der Gleichung:

$$CH_3\,CO\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6\,H_5 + CSCl_2 =$$
$$CH_3\,CO - \underset{\diagdown\ \diagup}{N - N} - C_6\,H_5 + 2\,H\,Cl,$$
$$CS$$

erwarten musste, zu Verbindungen, welche mit denen E. Fischers identisch waren.

Der neu erhaltene Körper liess sich durch Kochen mit Quecksilberoxyd leicht entschwefeln, wodurch der entsprechende Phosgenkörper

$$C_6\,H_5 - \underset{\diagdown\ \diagup}{N - N} - CO\,CH_3$$
$$CO$$

wieder erhalten wurde, dessen Moleculargewichtsbestimmung Freund und Goldsmith dahin geführt hatte, diese Verbindung von der Stammform

$$\begin{array}{c} CO \\ \diagup\ \diagdown \\ NH - NH \end{array}$$

herzuleiten.

Es schien somit kein Zweifel vorzuliegen, dass die mittelst Thiophosgen gewonnenen Körper die Constitution

$$\begin{array}{c} CS \\ \diagup\ \diagdown \\ R^{I} - N - N - C_6\,H_5 \end{array}$$

erhalten müssten.

Zur Erklärung dieser Isomerie blieb dann die Annahme übrig, dass dem Sulfocarbizin Fischer's vielleicht die Constitution

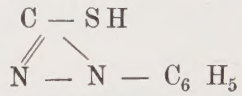
$$\begin{array}{c} C\,.\,SH \\ \| \quad \diagdown \\ N - N - C_6\,H_5 \end{array}$$

zukäme, woraus sich für die Derivate desselben, die Formeln:

$$\begin{array}{c} C\,.\,S\,.\,CH_3\,CO \\ \| \quad \diagdown \\ N - N\,.\,C_6\,H_5 \end{array} \quad \text{resp.} \quad \begin{array}{c} C\,.\,S\,.\,C_6\,H_5\,CO \\ \| \quad \diagdown \\ N - N\,.\,C_6\,H_5 \end{array}$$

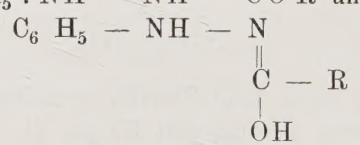
ergaben. Aus diesen Gesichtspunkten würde auch der von Fischer gewählte Ausdruck „Phenylsulfocarbizin“ auf die

den Körpern von Freund und Goldsmith zu Grunde liegende Substanz übertragen. Gegen die, weiter oben, für die Fischer'sche Base geltend gemachte Auffassung

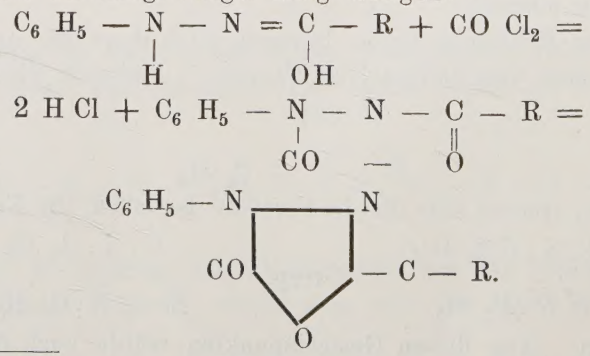


sprach aber die Unlöslichkeit der Verbindung in Alkali, so dass Zweifel über die eigentliche Constitution beider Verbindungen weiter fortbestanden. Eine genügende Aufklärung dieses Dunkels scheint nun eine von Freund[4]) und Kuh jüngst erschienene Arbeit „Ueber die Constitution der sogenannten Carbizine" gebracht zu haben.

Bei den vielen Fällen von Tautomerie, welche in der letzten Zeit bekannt geworden sind, war nämlich die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass auch die Derivate des Phenylhydrazins in zwei Formen auftreten könnten; z. B.



Wirkt nun Phosgen resp. Thiophosgen auf eine Verbindung von letzterer Constitution ein, so müsste unter Austritt von Salzsäure ein fünfgliedriger Ring erfolgen:



[4]) Inaug. Dissertat. Berlin 1890. Felix Kuh u. Ber. d. chem. Ges. Freund & Kuh XXIII. 2821.

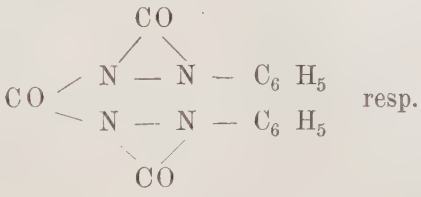
Diese Ansicht weiter verfolgend, studirten Freund und Kuh das Verhalten von Phosgen gegen das von Skinner und Ruhemann[5]) hergestellte Diphenylcarbazid von der Formel:

$$CO\begin{cases} NH - NH - C_6H_5 \\ NH - NH - C_6H_5 \end{cases}$$

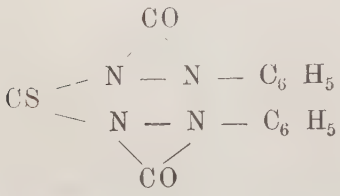
und das entsprechende Diphenylsulfocarbazid Fischer's[6])

$$CS\begin{cases} NH - NH - C_6H_5 \\ NH - NH - C_6H_5. \end{cases}$$

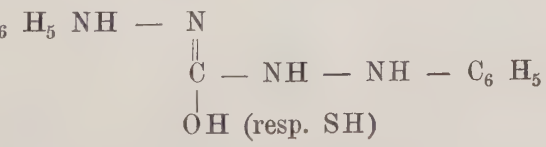
War die früher geltend gemachte Auffassung, nach welcher die Wasserstoffatome der benachbarten Imidgruppe durch Carbonyl ersetzt wurden, eine richtige, so mussten sich Körper von der Constitution:



resp.



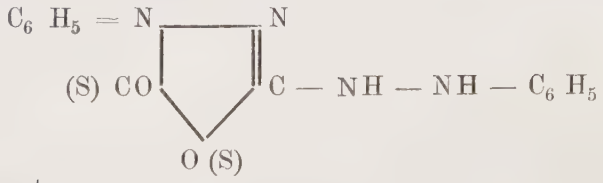
bilden; reagirten hingegen jene Verbindungen in der tautomeren Form



[5]) Journ. of the Chem. Society 1888. 552.

[6]) Annal. 190. 109.

so war unter Eintritt von nur einer Carbonylgruppe eine Verbindung von dem Schema:

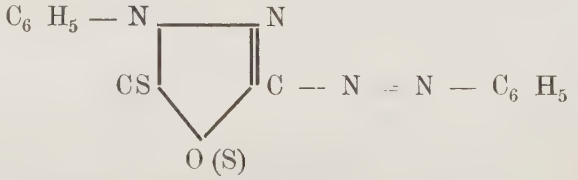


zu erwarten.

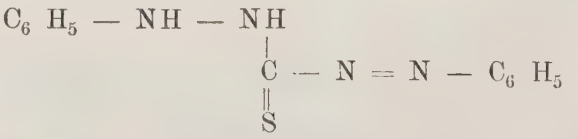
Obwohl nun bei den Versuchen stets ein grosser Ueberschuss von Phosgen resp. Thiophosgen angewendet wurde, resultirten stets nur Verbindungen, deren Analyse den Eintritt nur einer Carbonyl- resp. Sulfocarbonylgruppe für zwei Wasserstoffatome des Ausgangskörpers ergab.

Die neuen Körper zeigten die Eigenschaft von Hydrazoverbindungen. Schon bei der Darstellung wurde gewöhnlich, in Folge einer secundären Reaction, ein Gemenge des Hydrazokörpers und des entsprechenden Azokörpers gewonnen.

Die vom Diphenylsulfocarbazid sich herleitenden Azoverbindungen



lassen sich direkt in besserer Ausbeute gewinnen, indem man Phosgen resp. Thiophosgen auf das von E. Fischer beschriebene Diphenylsulfocarbazon



einwirken lässt. Alle diese Azokörper gehen durch gelinde Reduktionsmittel in die Hydrazoverbindungen über. Versuche durch Einwirkung von Phosgen noch eine zweite Carbonyl-

gruppe in dieselben einzuführen, scheiterten, ein Beweis, dass die Gruppe — NH NH — nicht mit Phosgen zu reagiren vermag.

Eine weitere Bestätigung dieser Erfahrung erbrachten Versuche mit Hydrazotoluol

$$CH_3 — C_6 H_4 NH — NH — C_6 H_4 — CH_3$$

p. Dichlorhydrazobenzol

$$Cl — C_6 H_4 — NH — NH — C_6 H_4 — Cl$$

und den, von Fries[7]) aus Cyanurchlorid und Phenylhydrazin, gewonnenen Verbindungen

$$(CN)_3 \begin{cases} Cl \\ Cl \\ NH — NH — C_6 H_5 \end{cases}$$

$$(CN)_3 \begin{cases} Cl \\ NH — NH — C_6 H_5 \\ NH — NH — C_6 H_5 \end{cases}$$

$$(CN)_3 \begin{cases} NH — NH — C_6 H_5 \\ NH — NH — C_6 H_5 \\ NH — NH — C_6 H_5 \end{cases}$$

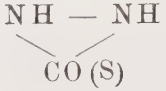
Mit allen diesen letztgenannten Körpern reagirte Phosgen trotz der verschiedenartigsten Bedingungen entweder überhaupt nicht, oder es trat vollständige Zersetzung ein. Die Nothwendigkeit des Vorhandenseins eines Sauerstoff- resp. Schwefelatomes war hiermit bewiesen.

Diese Aenderung in der Auffassung jener Körper, welche bei der Reaction zwischen Phosgen resp. Thiophosgen und Hydrazinderivaten entstehen, liess auch eine Namensänderung gerathen erscheinen.

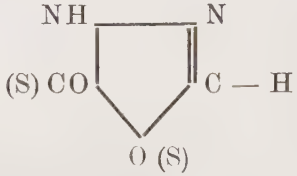
---

[7]) Ber. chem. Ges. XIX. 2055.

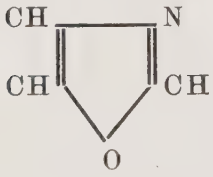
Die jenen Körpern zu Grunde liegende Form ist nicht mehr das Carbizin



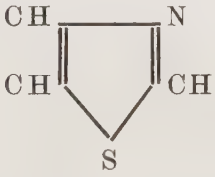
sondern ein Fünfring



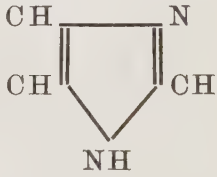
Nun hat bekanntlich Hantzsch alle diejenigen Verbindungen vom Typus des Pyridins, in welchen eine Doppelmethingruppe durch ein zweiwerthiges Radikal ersetzt ist, „Azole“ benannt; so giebt es z. B.



Oxazole.

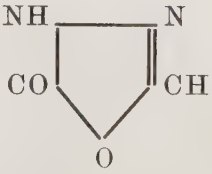


Thiazole.

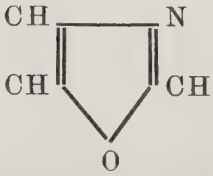


Imidazole.

Eine Zusammenstellung der Stammform der neuen Körperklasse



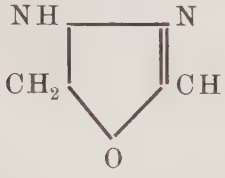
mit dem Oxazol



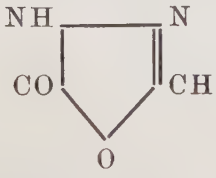
lässt sofort eine nahe Beziehung zwischen beiden erkennen.

Bezeichnet man nun, um der Anwesenheit eines zweiten Stickstoffatomes Ausdruck zu verleihen, die Form

mit dem Namen Oxy-Biazol und überträgt die bei anderen Körperklassen eingeführte Nomenclatur auf die hier in Frage kommenden Verbindungen, so hat man die Formen:



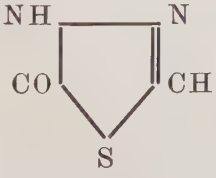
Oxy-Biazolin.



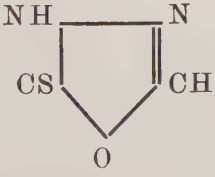
Oxy-Biazolon.

zu bezeichnen.

Ist der Ringsauerstoff durch Schwefel ersetzt, so entsteht das Thio-Biazolon



während ein Ersatz des Carbonyl-Sauerstoff's durch Schwefel zum Thio- φ Biazolon führt



Verbindungen, in denen beide Sauerstoffatome durch Schwefel ersetzt sind, nannte man Dithiobiazolone.

Zu weiterem Studium dieser Körperklassen in der α-Naphtylreihe stellte ich eine Anzahl Verbindungen dar, welche sich von den angegebenen Stammformen ableiten.

Auch hier gelang es leicht, durch Vergleich einiger Carbizine mit den isomeren Biazolonen die Verschiedenheit der Constitution beider ausser Frage zu stellen. Da die Einwirkung von Phosgen auf Oxysäuren bis jetzt nicht studirt war, machte ich im Anschlusse an diese Arbeit noch einige Versuche mit zweibasischen Oxysäuren der Phenylreihe.

Experimenteller Theil.

Als Ausgangsmaterial für die unten beschriebenen Versuche benützte ich das käufliche α-Naphtylhydrazinchlorhydrat. Die schwer lösliche Base wurde aus der wässrigen filtrirten Lösung durch kohlensaures Natron abgeschieden und zuerst aus Aether-Alkohol, sodann aus heissem Wasser umkrystallisirt. Den Schmelzpunkt fand ich in Uebereinstimmung mit den Beobachtungen von E. Fischer bei 115—116°.

Die Base färbt sich an der Luft schnell blau und riecht stark nach Naphtalin.

α-Acetyl-Naphtylhydrazin.

$C_{10}H_7.NH.NH.CO.CH_3$.

Die völlig trockne Base wurde in einem Kölbchen mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid übergossen. Sofort trat starke Erwärmung ein. Während der Reaction wurde etwas gekühlt und sodann so lange gekocht, bis eine klare braune Flüssigkeit entstanden war. Letztere erstarrte in Kurzem in einer Schale zu einer wenig gefärbten Krystallmasse, welch letztere zur Reinigung von Essigsäure zuerst mit kaltem Wasser gewaschen und dann auf Thon gestrichen wurde. Mehrmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, resultirten schöne farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 143°.

Dieselben färben sich an der Luft röthlich, doch bleibt der Farbstoff beim Umkrystallisiren aus Alkohol im Lösungsmittel zurück. Fehling'sche Lösung reducirt schon in der Kälte. Mit Quecksilberoxyd in Chloroform-Lösung färbt sich die Flüssigkeit beim Kochen dunkelroth und hinterlässt ebenso, wie Hauff[8]) bereits bei der β. Verbindung beobachtete, einen

[8]) Hauff Annal. Pharm. Chem. 253. 29.

öligen Rückstand. Kochen mit starker Natronlauge zersetzt die Verbindung wieder in die Base und Essigsäure. Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser schwerlöslich und scheidet sich aus letzterem in schönen, rein weissen, glänzenden Nadeln aus.

Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig wirken mit Leichtigkeit lösend. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} C_{10}\,H_7\,.\,NH\,.\,NH_2 \\ C_{10}\,H_7\,.\,NH\,.\,NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} CH_3\,CO \\ CH_3\,CO \end{matrix} \diagdown\!\diagup O -$$

$$2\,C_{10}\,H_7\,.\,NH\,.\,NH\,.\,CH_3\,CO + H_2\,O$$

Die Analyse ergab die erhofften Zahlen:

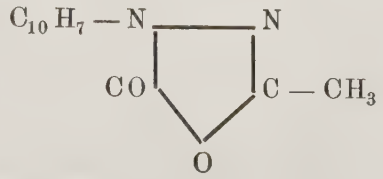
0,2865 Substanz gaben 0,7529 Kohlensäure und 0,1630 Wasser.

0,215 Substanz gaben 26 Ccm. Stickstoff bei 18° C. und 770 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{12}\,H_{12}\,N_2\,O$		Gefunden:
$C_{12} = 144$	C = 72%	C = 71,60%
$H_{12} = 12$	H = 6,00%	H = 6,32%
$N_2 = 28$	N = 14%	N = 14,40%
$O = 16$	——	——
200		

Einwirkung von Phosgen auf Acetylnaphtylhydrazin.

α - Naphtylmethyl - Biazolon.

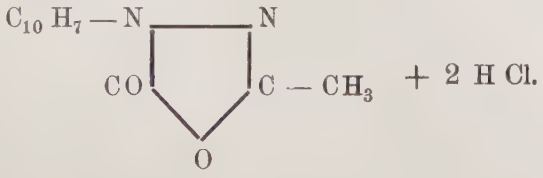


Der Ausgangskörper wurde im Schiessrohr circa zwei Stunden mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol auf

100° erhitzt. Als Zeichen der vorgegangenen Einwirkung entwich beim Oeffnen, unter starkem Druck, reichlich Salzsäuregas. Das Reactionsprodukt bestand aus einer hellbraunen Flüssigkeit, die beim Stehen etwas Harz abschied. Von letzterem wurde abfiltrirt und sodann die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieb eine bräunliche Krystallmasse zurück, aus welcher nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 89° erhalten wurden.

Der Körper ist in heissem Alkohol leicht löslich, schwerer in verdünntem, ebenso leicht in Benzol und Chloroform. Von Wasser wird er gar nicht aufgenommen. Die Reaction lässt sich folgendermassen veranschaulichen:

$$C_{10}H_7.NH.NH.CH_3\,CO + CO:Cl_2 =$$



$+ 2\,HCl.$

Die Analyse gab folgende Werthe:

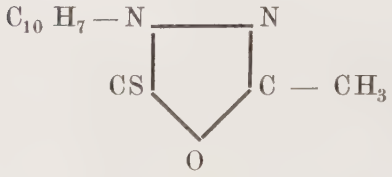
0,265 Substanz gaben 0,668 Kohlensäure und 0,107 Wasser.

0,232 Substanz gaben 25,50 Ccm. Stickstoff bei 20° C. und 760 Mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{13}H_{10}N_2O_2$		Gefunden:
$C_{13} = 136$	C = 69,02%	C = 68,71%
$H_{10} = 10$	H = 4,52%	H = 4,42%
$N_2 = 28$	N = 12,39%	N = 12,70%
$O_2 = 32$		
206		

Einwirkung von Thiophosgen.

α - Naphtylmethyl φ - thiobiazolon.



Trockner, reiner Acetylkörper wurde in der zehnfachen Menge Chloroform aufgelöst und mit einem geringen Ueberschuss Thiophosgen ungefähr eine Stunde am Rückflusskühler gekocht. Trotzdem das Thiophosgen nur allmälig zugesetzt wurde, trat doch unter Salzsäureentwickelung starke Verharzung ein, während sich die Flüssigkeit grün färbte. Das Reactionsprodukt wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen, der dunkelbraune, harzige Rückstand in Chloroform gesucht und dann mit Ligroin gefällt. Durch öftere Wiederholung dieser Operation gelang es, schöne, hellgelbe Nadeln zu erhalten, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt 86° zeigten. Die neue Verbindung zeichnet sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus. Der Schwefelgehalt wurde qualitativ durch die Reaction mit Nitroprussidnatrium nachgewiesen.

Der Körper ist sehr leicht in Alkohol, Chloroform und Benzol löslich, schwer in Aether; in Ligroin und Wasser ist er unlöslich.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1177 Substanz gaben 0,2775 Kohlensäure und 0,051 Wasser.

II. 0,258 Substanz gaben 0,606 Kohlensäure und 0,102 Wasser.

$C_{13}\ H_{10}\ N_2\ S\ O.$	Berechnet:	Gefunden:
$C_{13} = 156$	$C = 64{,}50\%$	I. $C = 64{,}21\%$
$H_{10} = 10$	$H = 4{,}55\%$	$H = 4{,}80\%$
$N_2 = 28$		II.
$S = 32$		$C = 64{,}10\%$
$O = 16$		$H = 4{,}34\%$
242		

Monobenzoylnaphtylhydrazin.

$C_{10}\ H_7 — NH.NH.C_6\ H_5\ CO.$

Die Base wurde in der zehnfachen Menge Aethers gelöst, und unter Abkühlung die moleculare Quantität Benzoylchlorid zugefügt. Es entstand sofort ein gelblicher Niederschlag, welcher durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt wurde. Letztere liess beim Verdunsten einen grünlichen Rückstand, welcher zwar den Eindruck eines Harzes machte, beim Kochen mit Wasser aber eine hellgelbe Farbe annahm und nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Kohle, farblose Nadeln gab. Die Hauptausbeute befand sich aber in oben erwähntem Niederschlag, welchem sowohl überschüssiges Benzoylchlorid als Chlorhydrat der Base beigemengt war. Durch Kochen mit Wasser lösen sich beide Verunreinigungen, ersteres als Benzoesäure. Krystallisirt man nun aus verdünntem Alkohol, so bekommt man ebenfalls schöne Nadeln vom Schmelzpunkt 184°.

In Wasser und Ligroin ist der neue Körper unlöslich, in verdünntem Alkohol etwas schwer, leicht jedoch in absol. Alkohol, Aether und Benzol. In Chloroformlösung mit Quecksilberoxyd längere Zeit gekocht, entsteht ebenso, wie beim Acetylkörper eine dunkelrothe Färbung und beim Verdunsten ein dunkelrothes Oel.

Die Bildung des Präparates erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,C_{10}\,H_7\,.\,NH\,.\,NH_2 + C_6\,H_5\,.\,CO\,.\,Cl =$$
$$C_{10}\,H_7\,.\,NH\,.\,NH\,.\,C_6\,H_5\,.\,CO + C_{10}\,H_7\,N_2\,H_3\,.\,H\,Cl.$$

Die Elementaranalyse gab folgende Zahlen:

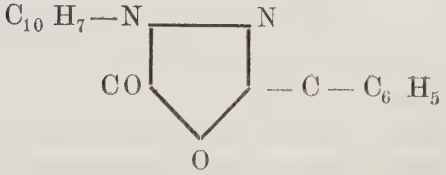
0,172 Substanz gaben 0,466 Kohlensäure und 0,085 Wasser.

$C_{17}\,H_{14}\,N_2\,O.$	Berechnet:	Gefunden:
$C_{17} = 204$	C = 74%	C. 73,83%
$H_{14} = 14$	H = 5,34%	H. 5,48%
$N_2 = 28$	——	——
$O = 16$	——	——
262		

Einwirkung von Phosgen und Thiophosgen auf Benzoyl-α-Naphtylhydrazin.

I.

Naphtylphenylbiazolon.



Das vorher besprochene Präparat wurde mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol, eine Stunde lang, auf 100° im Einschlussrohr erhitzt. Beim Oeffnen entwich unter Druck reichlich Salzsäuregas. Der Inhalt bestand aus einer klaren, braunen Lösung, die geringe Mengen Harzes absetzte. Von letzterem wurde abfiltrirt und das Filtrat freiwillig verdunstet. Es hinterblieb eine bräunliche Krystallmasse, welche auf Thon gebracht wurde und sodann zuerst aus Benzol, darauf unter Zusatz

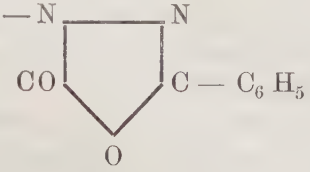
von etwas Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise erhält man farblose, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkte 136°.

Durch Kochen mit Natronlauge wird der Körper nicht verändert. Er ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, sowie Ligroin und Aceton; in Wasser jedoch selbst beim Kochen unlöslich.

Die Reaction geht folgendermassen vor sich:

$$C_{10}H_7.NH.NH.C_6H_5.CO + CO:Cl_2 =$$

$$2\,HCl +$$



Die Analyse bestätigte die Annahme:

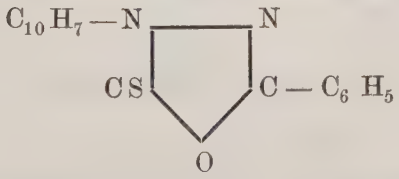
0,295 Substanz gaben 0,810 Kohlensäure und 0,119 Wasser.

0,282 Substanz gaben 24,20 Ccm. Stickstoff bei 751 Mm. Barometerstand und 16° C.

$C_{18}H_{12}N_2O_2$.	Berechnet:	Gefunden:
$C_{18} = 216$	C = 75%	C = 74,88
$H_{12} = 12$	H = 4,16	H = 4,51
$N_2 = 28$	N = 9,72	N = 9,88
$O_2 = 32$	—	—
288		

II.

α-Naphtylphenyl φ-thiobiazolon.



Monobenzoylhydrazin wurde in der zehnfachen Menge Chloroform gelöst und allmälig die berechnete Quantität Thio-

phosgens eingetragen. Es wurde nun so lange am Rückflusskühler erhitzt bis keine Salzsäure mehr entwich. Die grünlich-braune Flüssigkeit liess, bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, einen stark verharzten, dunklen Rückstand. Derselbe wurde zur Reinigung zuerst auf Thon gebracht, sodann wieder in Chloroform aufgenommen und mit Ligroin geschüttelt. Durch diese Massregel kann man die harzigen Produkte gut abscheiden und erhält ein hellgelbes Filtrat, aus dem beim Verdunsten eine schwach gelbgefärbte Krystallmasse zurückblieb. Krystallisirt man noch mehrere Mal aus etwas verdünntem Alkohol, so erhält man schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 164°.

Alkalische Bleilösung schwärzt sich beim Kochen. Nitroprussidnatrium giebt die Schwefelreaction. In Alkohol, Eisessig, sowie Aether und Benzol ist der neue Körper leicht löslich, weniger in verdünntem Alkohol, unlöslich in Wasser. Die Reaction verläuft im selben Sinne, wie bei der vorher besprochenen Verbindung.

Das Resultat der Analyse lautete:

0,174 Substanz gaben 0,452 Kohlensäure und 0,065 Wasser.

0,209 Substanz gaben 0,1643 Ba SO_4.

C_{18} H_{12} N_2 O S.	Berechnet:	Gefunden:
C_{18} = 216	C. 71,05%	C. 70,81%
H_{12} = 12	H. 3,94%	H. 3,94%
N_2 = 28	—	—
O = 16	—	—
S = 32	10,52%	10,81%
304		

α - Naphtyl - Sulfocarbizin.

Zehn Gramm des weiter hinten beschriebenen α - Naphtylsulfosemicarbazids wurden im Schiessrohr bei c. 130° zwölf

Stunden lang mit 30 Ccm. 20% Salzsäure erhitzt. Nach dem Erkalten war im Rohr eine braune, geschmolzene Masse, sowie prismatische, gelbe Nadeln. Das Reactionsprodukt wurde durch Waschen mit kaltem Wasser vom Chlorammonium gereinigt, und die übrig bleibende, grünliche Masse durch Kochen mit Wasser und Thierkohle möglichst entfärbt. Aus dem erkalteten Filtrat schieden sich durch Zusatz von starker Salzsäure sofort ziemlich weisse, büschelförmige Nadeln ab. Schmelzpunkt 230°.

Zur wässrigen Lösung dieses Chlorhydrates wurde nun kohlensaures Natron gegeben, worauf sich das Sulfocarbizin in farblosen, prächtig gruppirten Nadeln abschied. Aus Alkohol umkrystallisirt schmelzen sie bei 184 — 185°.

Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt, mit Chlorkalk und Schwefelsäure entsteht eine violette Färbung. Das Sulfocarbizin ist in Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich, ebenso in Eisessig, fast unlöslich jedoch in Wasser. Da es sich leicht zersetzt, wurde es im Vacuum getrocknet.

Die Reaction erfolgt nach der Gleichung:

$$CS\begin{cases}NH.NH.C_{10}H_7\\NH_2\end{cases} + 2\,HCl = NH_4Cl + CS\begin{cases}NC_{10}H_7.HCl\\NH\end{cases}$$

Die Zahlen der Analyse lauten:

0,226 Substanz ergaben 0,5489 Kohlensäure und 0,0352 Wasser.

$C_{11}H_8N_2S$.	Berechnet:	Gefunden:
$C_{11} = 132$	C = 66%	C = 66,23
$H_8 = 8$	H = 4%	H = 4,31
$N_2 = 28$	——	——
$S = 32$	——	——
200		

α - Acetyl - Naphtyl - Sulfo - Carbizin.

$$CS \begin{cases} N.CH_3\ CO \\ N.C_{10}\ H_7. \end{cases}$$

Die Base wurde mit der molecularen Menge Essigsäureanhydrid eine Zeit lang mässig erwärmt. Es entstand eine schwach graugefärbte, feste Masse, die aus kochendem absoluten Alkohol umkrystallisirt, prächtige, farblose, lange Nadeln gab, deren Schmelzpunkt bei 283° liegt.

Bei längerem Kochen mit Eisessig tritt unter Grünfärbung Zersetzung ein. Ebenso wirkt längeres Liegen an der Luft. Das Trocknen wurde im Vacuum ausgeführt. In Alkohol, sowie Benzol ist die Verbindung schwer löslich, in Wasser unlöslich, leicht dagegen in Eisessig. Die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$2\,CS \begin{cases} NH \\ N.C_{10}\ H_7 \end{cases} + \begin{matrix} CH_3\ CO \\ CH_3\ CO \end{matrix} \Big\rangle O =$$

$$2\,CS \begin{cases} N.CH_3\ CO \\ N.C_{10}\ H_7 \end{cases} + H_2\,O.$$

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,233 Substanz gaben 0,549 Kohlensäure und 0,091 Wasser.

0,166 Substanz gaben 16,90 Ccm. Stickstoff bei 20° C. und 759 Barometerstand.

$C_{13}\ H_{10}\ N_2\ O\ S.$	Gefunden:	Berechnet:
$C_{13} = 156$	C = 64,24%	C = 64,45%
$H_{10} = 10$	H = 4,33%	H = 4,13%
$N_2 = 28$	N = 11,68%	N = 11,56%
$O = 16$	—	—
$S = 32$	—	—
242		

α - Naphtyl - Benzoyl - Carbizin.

$$CS\begin{cases} N.C_6H_5CO \\ | \\ N.C_{10}H_7. \end{cases}$$

Kocht man die Base kurze Zeit mit einem Ueberschuss von Benzoylchlorid, so entsteht ein weisser Krystallbrei. Letzterer wurde mehrere Mal mit Wasser gekocht, wodurch das nebenbei gebildete Chlorhydrat, sowie das nicht in Reaction getretene Benzoylchlorid in Lösung geht. Der Rückstand, welcher noch schwach nach Benzoësäure roch, wurde zur Entfernung derselben mit verdünntem Ammoniak und zuletzt mit etwas verdünnter Salzsäure gewaschen. Auf Thon gebracht und darauf mehrere Mal unter Zusatz von Thierkohle aus Benzol krystallisirt, erhält man feine, fast farblose Krystalle. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Benzol, Aether und Eisessig, in Wasser nur wenig. Der Schmelzpunkt ist 175—176°.

Der chemische Vorgang lässt sich nach folgender Gleichung veranschaulichen:

$$2\,CS\begin{cases} NH \\ | \\ N.C_{10}H_7 \end{cases} + C_6H_5.COCl =$$

$$C_{10}H_7.N_2H_3.HCl + CS\begin{cases} N.C_6H_5CO \\ | \\ N.C_{10}H_7. \end{cases}$$

Die Analyse führte zu folgendem Ergebniss:

0,2773 Substanz gaben 0,7210 Kohlensäure und 0,1234 Wasser.

0,2165 Substanz gaben 18,20 Ccm. Stickstoff bei 21° C. und 764 Mm. Barometerstand.

$C_{18}H_{12}N_2OS$.	Berechnet:	Gefunden:
$C_{18} = 216$	C = 71%	C = 70,89%
$H_{12} = 12$	H = 3,94%	H = 4,24%
$N_2 = 28$	N = 9,21%	N = 9,66%
$O = 16$	—	—
$S = 32$	—	—
304		

Behandlung von Semicarbaziden mit Phosgen und Thiophosgen.

α-Naphtylsemicarbazid.

$$CO\begin{cases} NH.NH.C_{10}H_7. \\ NH_2 \end{cases}$$

Moleculare Mengen cyansaures Kali und reines α Naphtylhydrazinchlorhydrat wurden in filtrirter und concentrirter Lösung bei ungefähr 50° C. zusammengebracht. Es entstand sofort ein dichter, weisser Niederschlag, der zur Reinigung von Chlorkalium so lange mit kaltem Wasser gewaschen wurde, bis eine Silbernitratlösung keine Trübung mehr gab. Durch Krystallisiren aus heissem Alkohol erhält man farblose, seidenglänzende Schuppen, welche bei 227° schmelzen.

Pinner[9]) hat diese Verbindung durch Einwirkung molecularer Mengen Harnstoff und Hydrazin erhalten und den Schmelzpunkt bei 231° gefunden.

Der Körper löst sich leicht in heissem Aceton; in Alkohol, selbst heissem, ist er schwer löslich, in Wasser und Benzol fast unlöslich. Beim Liegen an der Luft nehmen die Krystalle schnell eine röthliche Färbung an.

Für die Art der Einwirkung lässt sich die Gleichung aufstellen:

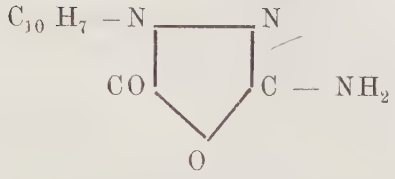
$$C_{10}H_7.NH.NH_2.HCl + KCNO = CO\begin{cases} NH.NH.C_{10}H_7 \\ NH_2 \end{cases} + KCl.$$

Die Analyse bestätigte den erhofften Körper:

$C_{11}\ H_{11}\ N_3\ O$	Berechnet:	Gefunden:
$C_{11} = 132$	C . 65,68%	C = 65,18%
$H_{11} = 11$	H . 5,47%	H = 5,54%
$N_3 = 42$	——	——
$O = 16$	——	——
201		

[9]) Ber. d. chem. Ges. XX. 2358.

Einwirkung von Phosgen.
Naphtylamidobiazolon.



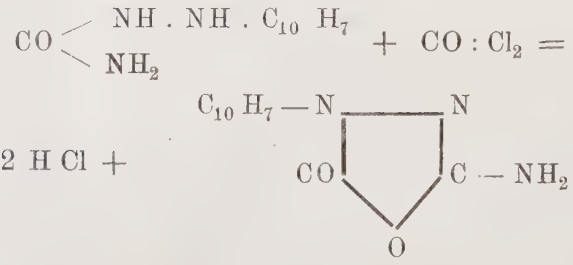
Der vorher beschriebene Körper wurde in einem weiten Stöpselglase mit einem grossen Ueberschusse von Phosgen in Toluol übergossen 24 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen. Beim Oeffnen machte sich lebhafte Salzsäureentwickelung bemerkbar, während die Masse selbst eine grünlich-graue Färbung angenommen hatte. Der Ueberschuss von Phosgen und Toluol wurde nun bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet, der Rückstand zur Reinigung auf Thon gebracht und darauf mit absolutem Alkohol aufgenommen. In letzterem ist das neue Produkt bedeutend leichter löslich als das Ausgangsmaterial und konnte so von letzterem getrennt werden. Aus der heissen alkoholischen Lösung scheiden sich beim Erkalten farblose Blättchen ab, die sich an der Luft schnell bräunen, Schmelzpunkt 212°.

Suspendirt man den Ausgangskörper in Aceton und giebt Phosgenlösung hinzu, so findet, während die Substanz in Lösung geht, eine ausserordentlich heftige Reaction statt. Zugleich schied sich ein gelbes Oel ab, welches ich nicht zur Krystallisation bringen konnte. Mässigt man jedoch die Einwirkung durch eine Kältemischung, so erhält man zwar ebenfalls ein gelbes Oel, dasselbe krystallisirt aber ziemlich schnell, besonders auf Zusatz von etwas Aether. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich eine Substanz von selbem Schmelzpunkt 212°.

Beim Digeriren des Semicarbazid's mit einer Phosgenlösung von Benzol im Einschlussrohr, findet vollständige Zersetzung statt.

Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol und Aceton, weniger in verdünntem Alkohol, sehr schwer in Benzol. In Wasser ist sie unlöslich.

Der chemische Vorgang ist folgender:



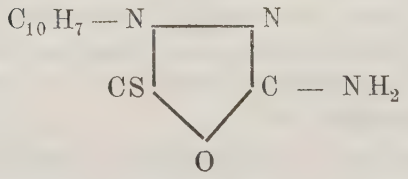
Das Ergebniss der Analyse ist:

0,2264 Substanz gaben 0,5241 Kohlensäure und 0,085 Wasser.

0,2090 Substanz gaben 32,80 Ccm. Stickstoff bei 12° C. und 764 Mm. Barometerstand.

C_{12} H_9 N_3 O_2	Berechnet:	Gefunden:
C_{12} = 144	C = 63,43%	C = 63,11%
H_9 = 9	H = 3,92%	H = 4,17%
N_3 = 42	N = 18,50%	N = 18,93%
O_2 = 32	—	—
227		

Einwirkung von Thiophosgen Naphtylamido - φ - thiobiazolon.



Das Semicarbazid wurde fein zerrieben in einem weiten Stöpselglase in Benzol suspendirt und Thiophosgen in mole-

cularer Menge zugesetzt. Die Mischung wurde darauf ungefähr eine halbe Stunde, unter öfterem Umschütteln auf 80° C. erwärmt. Die Farbe der suspendirten Masse geht dabei aus gelb in blaugrün über, während sich die Reaction durch Auftreten von Salzsäuredämpfen bemerkbar macht. Zur Beendigung der Einwirkung liess ich bei mittlerer Temperatur noch zwölf Stunden stehen und verdunstete darauf den Ueberschuss von Benzol. Durch Waschen mit kaltem Alkohol und Streichen auf Thon wurde der ziemlich stark verharzte Rückstand gereinigt und sodann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es resultirten mikroskopisch kleine, gelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt 218°. Mit Quecksilberoxyd gekocht, trat Entschweflung ein.

Der neue Körper ist in absolutem Alkohol schwer löslich, wenig in verdünntem; unlöslich in Wasser, Aether und Schwefelkohlenstoff.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,184 Substanz gaben 0,402 Kohlensäure und 0,069 Wasser.

0,192 Substanz gaben 0,1788 Ba. SO_4 = 0,02458 Schwefel.

C_{12} H_9 N_3 S O	Berechnet:	Gefunden:
C_{12} = 144	C = 59,25%	C = 59,56%
H_9 = 9	H = 3,70%	H = 4,10%
N_3 = 42	—	—
S = 32	S = 13,16%	S = 12,79%
O = 16	—	—
243		

α - Naphtylsulfosemicarbazid.

$$CS \begin{cases} NH \cdot NH \cdot C_{10} H_7 \\ NH_2. \end{cases}$$

Gleiche Mengen Rhodanammonium und α - Naphtylhydrazinchlorhydrat wurden 15 Stunden hindurch mit der zweiein-

halbfachen Menge absoluten Alkohols am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit abgesaugt und die übrigbleibende grauweisse Masse, um den Salmiak zu entfernen, mit kaltem Wasser gewaschen. Durch Krystallisation aus heissem Alkohol erhält man schöne, sechseckige, farblose Täfelchen, die unter Zersetzung bei 209° schmelzen.

Die Verbindung ist in absolutem Alkohol schwer löslich, wenig in Benzol und Schwefelkohlenstoff, unlöslich in Aether, Chloroform und Wasser.

Die Bildung des Körpers lässt sich durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{10}H_7 . NH . NH_2 . HCl + CNS . NH_4 =$$
$$C_{10}H_7 . NH - NH = CS . NH_2 + NH_4Cl.$$

Es hat sich also das ursprünglich rhodanwasserstoffsaure Hydrazin zu einem Sulfoharnstoff umgelagert.

Durch die Analyse wurden folgende Werthe gefunden:

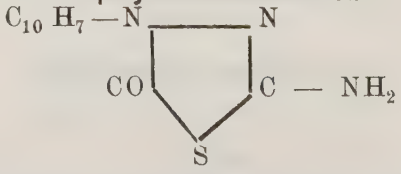
0,2170 Substanz gaben 0,4804 Kohlensäure und 0,1063 Wasser.

0,186 Substanz gaben 30,80 Ccm. Stickstoff bei 17° C. und 759 Mm. Barometerstand.

$C_{11}H_{11}N_3S$.	Berechnet:	Gefunden:
$C_{11} = 132$	C = 60,82%	C = 60,36%
$H_{11} = 11$	H = 5,06%	H = 5,44%
$N_3 = 42$	N = 19,35%	N = 19,53%
$S = 32$	—	—
217		

Behandlung mit Phosgen.

α-Naphtylamidothiobiazolon.



Der eben beschriebene Körper wurde im reinen Zustande und fein gepulvert in einem weiten Stöpselglase mit einem

Ueberschuss von Phosgen in Toluol übergossen. Sofort begann die Reaction unter geringer Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure. Zur Vollendung derselben wurde unter öfterem Umschütteln 48 Stunden stehen gelassen und dann bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der gelbliche Rückstand wurde auf Thon gebracht und sodann, da er in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich war, nach einander zur Reinigung, mit verschiedenen ausgekocht. Es hinterblieb ein rein weisses amorphes Produkt, welches auf keine Weise in Krystallform zu bringen war. Der Schmelzpunkt liegt (unter Zersetzung) bei 250°.

Die neue Verbindung löst sich in Anilin leicht, scheidet sich beim Verdunsten aber wieder unverändert aus. In absolutem Alkohol, Eisessig, Ligroin, sowie Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist sie selbst bei längerem Kochen sehr wenig löslich; unlöslich in Wasser.

Der chemische Vorgang verläuft folgendermassen:

$$C_{10}\,H_7 . NH . NH . CS . NH_2 + CO\,Cl_2 =$$

$$2\,H\,Cl + \begin{array}{l} C_{10}\,H_7 - N \text{———} N \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad CO \quad\quad C - NH_2 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad \diagdown \quad \diagup \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad S \end{array}$$

Die Werthe der Analyse wurden folgend gefunden:

0,2278 Substanz ergaben 0,491 Kohlensäure und 0,0752 Wasser.

0,2155 Substanz gaben 0,2075 Ba. SO_4 = 0,028528 Schwefel.

$C_{12}\,H_9\,N_3\,S\,O$.	Berechnet:	Gefunden:
C_{12} = 144	C = 59,25%	C = 58,77%
H_9 = 9	H = 3,70%	H = 3,66%
N_3 = 42	——	——
S = 32	S = 13,16%	S = 13,24%
O = 16	——	——
243		

Die entsprechende Verbindung mit Thiophosgen konnte ich nicht erhalten, da durch eintretende Verharzungen kein genügend reines Produkt erlangt wurde.

α - Naphtylphenylsulfosemicarbazid.

$$CS \begin{cases} NH \,.\, NH \,.\, C_{10}\, H_7 \\ NH \,.\, C_6\, H_5. \end{cases}$$

Bringt man α - Naphtylhydrazin und Phenylsenfoel in alkoholischer Lösung ohne weiteres Erwärmen zusammen, so erhält man, je nachdem die Rohbase oder die gereinigte angewendet wird, ein braunes oder gelbes Oel, welches nach und nach zu einem schmierigen Körper wird, der schwer oder garnicht zur Krystallisation zu bringen ist.

Kocht man jedoch moleculare Mengen in alkoholischer Lösung eine viertel Stunde am Rückflusskühler, so scheiden sich beim Erkalten röthliche Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in Form von blendend weissen, verfilzten Nadeln erhalten wurden. Schmelzpunkt 135°.

Die Verbindung ist in Alkohol, Chloroform, Aceton und Aether sehr leicht löslich, in verdünntem Alkohol etwas schwerer und scheidet sich aus letzterem in farblosen Nadeln aus. In Wasser und Ligroin ist sie unlöslich.

Die Analyse gab folgendes Resultat:

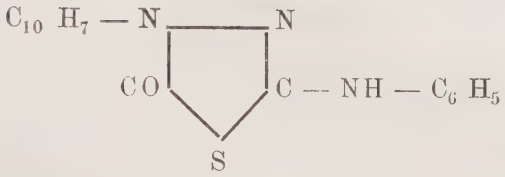
0,234 Substanz gaben 0,5671 Kohlensäure und 0,115 Wasser.

0,148 Substanz gaben 18,60 Ccm. Stickstoff bei 20° C. und 760 Mm. Barometerstand.

$C_{17}\ H_{15}\ N_3\ S.$	Berechnet:	Gefunden:
$C_{17} = 204$	C = 66,21%	C = 66,06%
$H_{15} = 15$	H = 5,11%	H = 5,42%
$N_3 = 42$	N = 14,34%	N = 14,49%
$S = 32$		
293		

Behandlung mit Phosgen.

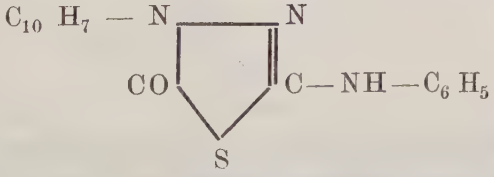
α - Naphtylanilidothiobiazolon.



Uebergiesst man fein gepulvertes α - Naphtylphenylsulfosemicarbazid mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluol, so bemerkt man sofort eine lebhafte Reaction, die sich durch schwache Erwärmung und reichliche Entwicklung von Salzsäure bemerkbar macht. Stellt man zur Beendigung derselben noch einige Stunden bei Seite und lässt verdunsten, so erhält man einen gelblichen, krümlichen Rückstand. Letzterer wurde zuvörderst auf Thon gestrichen und sodann, da er zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Aether nicht löslich ist, einige Mal mit dieser Flüssigkeit gewaschen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erzielt man schöne, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 219°.

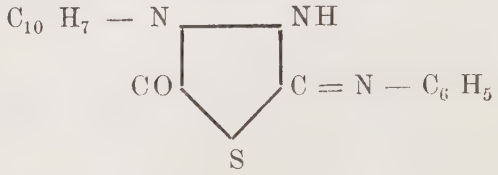
Der neue Körper löst sich schwer in Alkohol und Benzol, in Aether und Wasser ist er unlöslich, sehr leicht dagegen wird er von Aceton aufgenommen.

Verläuft die Reaction in gewöhnlichem Sinne, so ist dem Körper die Constitution



zuzuschreiben, jedoch erscheint es auch nicht ausgeschlossen, dass die Anilidgruppe den zur Bildung des „Sulfhydryls“

nöthigen Wasserstoff hergiebt. Alsdann käme ihm die Formel:



zu.

Die Analysen-Resultate lauten:

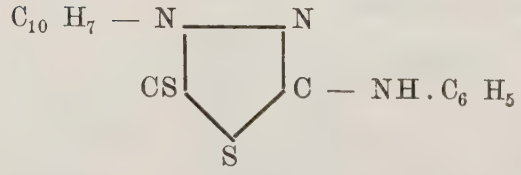
0,209 Substanz gaben 0,4692 Kohlensäure und 0,0813 Wasser.

0,215 Substanz gaben 25,40 Ccm. Stickstoff bei 20° C. und 762 Mm. Barometerstand.

$C_{18}\ H_{13}\ N_3\ O\ S.$	Berechnet:	Gefunden:
$C_{18} = 216$	$C = 67{,}73\%$	$C = 67{,}34\%$
$H_{13} = 13$	$H = 4{,}07\%$	$H = 4{,}32\%$
$N_3 = 42$	$N = 13{,}53\%$	$N = 13{,}76\%$
$O = 16$	——	——
$S = 32$	——	——
319		

Behandlung mit Thiophosgen.

α - Naphtylanilidodithiobiazolon.



Der Senfölkörper wurde in der zehnfachen Menge Benzol's gelöst und unter Kühlung allmälig die moleculare Quantität Thiophosgen zugesetzt. Es schieden sich gelbe Krystalle ab. Zur Vollendung der Reaction wurde noch eine Zeit lang im

Dampfbade erwärmt, das überschüssige Benzol abgesaugt und das Produkt auf Thon gestrichen. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle erhält man fast farblose, kleine Krystalle, deren Schmelzpunkt, unter Zersetzung, bei 255° liegt.

Giebt man das Thiophosgen ohne Abkühlung hinzu oder im Ueberschuss, so wird die Ausbeute durch starke Verharzung eine sehr geringe. Bei Behandlung im Schiessrohr tritt fast vollständige Zersetzung ein.

Die Verbindung löst sich ziemlich leicht in Chloroform, Eisessig, Aceton und Schwefelkohlenstoff, schwer in Alkohol, garnicht in Wasser, Ligroin und Benzol. Die Reaction vollzieht sich analog der des Phosgenkörpers.

Das Ergebniss der Analyse lautet:

0,238 Substanz gaben 0,563 Kohlensäure und
0,091 Wasser.

0,215 Substanz gaben 0,290 Ba. SO_4 = 0,04 Schwefel.

C_{18} H_{13} N_3 S_2	Berechnet:	Gefunden:
C_{18} = 216	C = 64,47%	C = 64,07%
H_{13} = 13	H = 3,88%	H = 4,24%
N_3 = 42	——	——
S_2 = 64	S = 19,10%	S = 18,60%
335		

Behandlung von Hydraziden der Dicarbonsäuren mit Phosgen.

Oxal - α - Naphtylhydrazinsäureäthylaether.

$$CO — NH — NH — C_{10} H_7$$
$$CO — O . C_2 H_5.$$

α - Naptylhydrazin und Oxalaether wurden in alkoholischer Lösung in molecularen Mengen zwei Stunden hindurch zum Sieden erhitzt und die rothbraune Lösung auf dem Wasserbade verdunstet. Das zurückbleibende, rothbraune Oel schied auf Zusatz von Aether hellbraune Krystalle nebst geringen

Mengen Harzes ab. Diese wurden schnell abgesaugt, auf Thon gebracht und mehrere Mal aus Benzol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhielt ich schöne, farblose Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 163° liegt.

Die neue Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig, nicht aber in Wasser und Aether.

Man kann sich die Reaction durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$\begin{matrix} COO \,.\, C_2\, H_5 \\ COO \,.\, C_2\, H_5 \end{matrix} \quad + \quad H_2\, N \,.\, NH \,.\, C_{10}\, H_7 \;=$$

$$\begin{matrix} CO \,.\, NH \,.\, NH \,.\, C_{10}\, H_7 \\ | \\ COO \,.\, C_2\, H_5 \end{matrix} \quad + \quad C_2\, H_5\, OH.$$

Die Analyse gab folgende Werthe:

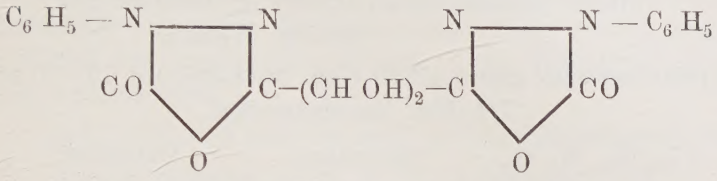
0,189 Substanz gaben 0,409 Kohlensäure und 0,098 Wasser.

0,1978 Substanz gaben 18,80 Ccm. Stickstoff bei 11° und 753 Mm. Barometerstand.

$C_{14}\, H_{14}\, N_2\, O_3$.	Berechnet:	Gefunden:
C_{14} = 168	C = 65,11%	C = 64,92%
H_{14} = 14	H = 5,42%	H = 5,75%
N_2 = 28	N = 10,85%	N = 11,22%
O_3 = 48		
258		

Phosgen wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; beim Digeriren im Einschlussrohr resultirte ein zähes, gelbes Harz, aus welchem ich keine Krystalle erlangen konnte.

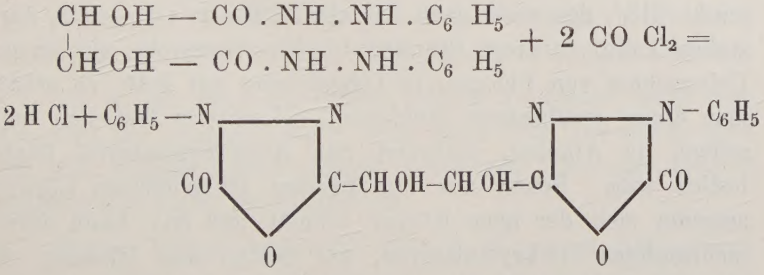
Einwirkung von Phosgen auf Weinsäurediphenylhydrazid.



Der Ausgangskörper vom Schmelzpunkt 226° wurde nach den Angaben Bülow's[10]) dargestellt und zwei Stunden lang im Schiessrohr auf 130° mit einem Ueberschuss von Phosgen erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter starkem Druck. Der Inhalt bestand aus einer graubraunen Masse, nebst einer braunen, klaren Lösung. Letztere gab verdunstet ein braunes Oel, welches nicht erstarrte. Der feste Rückstand war zum Unterschied vom Ausgangsmaterial in Alkohol leicht löslich und konnte so durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt werden. Es wurden mikroskopisch, kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 182° erhalten.

Die neue Verbindung ist unlöslich in Benzol, Wasser und verdünntem Alkohol, wenig in Ligroin, leicht dagegen in absolutem Alkohol.

Der chemische Prozess verläuft nach der Gleichung:



Es sind also hier durch Vermittlung zweier beweglicher Sauerstoffatome zwei Carbonylgruppen eingetreten.

---

[10]) Annal. 236. 195.

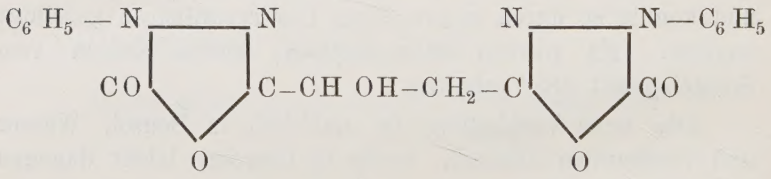
Die Analyse bestätigte diese Annahme:

0,1604 Substanz gaben 0,3318 Kohlensäure und 0,0583 Wasser.

0,1830 Substanz gaben 23,10 Ccm. Stickstoff bei 16° C. und 774 Mm. Barometerstand.

$C_{18}H_{14}N_4O_6$.	Berechnet:	Gefunden:
$C_{18} = 216$	C = 56,54%	C = 56,41%
$H_{14} = 14$	H = 3,66%	H = 4,04%
$N_4 = 56$	N = 14,66%	N = 15,05%
$O_6 = 96$		
382		

Einwirkung von Phosgen auf Apfelsäurediphenylhydrazid.



Die Bildung des neuen Körpers verläuft analog der eben beschriebenen. Erhitzt man den Ausgangskörper vom Schmelzpunkt 213°, den man nach Angaben Bülow's[11]) leicht darstellen kann, mehrere Stunden im Einschlussrohr mit einem Ueberschuss von Phosgen in Toluollösung auf 100°, so erhält man einen graubraunen Rückstand. Letzterer löst sich sehr schwer in Alkohol, während das Ausgangsmaterial leicht löslich war. Schon aus der heissen alkoholischen Lösung scheidet sich der neue Körper schnell aus und kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren, am besten aus Eisessig, in schönen, farblosen Nadeln, vom Schmelzpunkt 199° gewonnen werden.

[11]) Annal. 236. 194.

Er ist in Alkohol erst nach längerem Kochen löslich und scheidet sich aus diesem Lösungsmittel in mikroskopisch, kleinen Krystallen aus. In Eisessig ist er leicht löslich, wenig in Benzol und verdünntem Alkohol. Von Wasser wird er nicht aufgenommen.

Auch hier traten nach der Analyse 2 Carbonylgruppen ein.

0,1724 Substanz gaben 0,3707 Kohlensäure und 0,0643 Wasser.

0,1730 Substanz gaben 22,60 Ccm. Stickstoff bei 16° C. und 771 Mm. Barometerstand.

$C_{18}\ H_{14}\ N_4\ O_5$.	Berechnet:	Gefunden:
$C_{18} = 216$	C = 59%	C = 58,70%
$H_{14} = 14$	H = 3,82%	H = 4,14%
$N_4 = 56$	N = 15,30%	N = 15,60%
$O_6 = 80$		
366		

Die vorliegende Arbeit wurde im Sommer-Semester 1890 im pharmakol. Institut der Friedrich-Wilhelm-Universität zu Berlin begonnen und im Winter-Semester 1890/91 beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle dem Director des Instituts Herrn Geh. Rath Prof. Dr. Liebreich für das meiner Arbeit gütigst gewidmete Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Herrn Privat-Docenten Dr. M. Freund auf dessen Veranlassung ich vorstehendes Thema bearbeitet, sage ich meinen aufrichtigen Dank.